

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>C09B 67/42, 67/02, C09K 19/00, 19/52</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/27252</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 31. Juli 1997 (31.07.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/00278		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Januar 1997 (22.01.97)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 02 848.5      26. Januar 1996 (26.01.96)      DE			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). GONZÁLEZ GÓMEZ, Juan, Antonio [DE/DE]; Schwalbenweg 37, D-67063 Ludwigshafen (DE). SCHNEIDER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstrasse 5f, D-67122 Altrip (DE).			
<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
<b>(54) Title: METHOD OF PRODUCING PIGMENTS</b>			
<b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PIGMENTEN</b>			
<b>(57) Abstract</b> <p>A method is proposed for producing pigments by applying a polymerisable mixture to a surface, orienting the liquid crystals in the mixture, polymerising the mixture, removing the polymer film from the surface and shredding the polymer film to form pigment particles. The method is characterised in that the polymerisable mixture contains the following components: a<sub>1</sub>) at least one chiral liquid crystalline polymerisable monomer or a<sub>2</sub>) at least one achiral liquid crystalline polymerisable monomer and a chiral compound; and additionally b) a polymer binder and/or monomer compounds which are converted to a polymer binder by polymerisation and/or a dispersing auxiliary agent.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zur Herstellung von Pigmenten durch Auftragen einer polymerisierbaren Mischung auf eine Oberfläche, Orientierung der in der Mischung enthaltenen Flüssigkristalle, Polymerisation der Mischung, Ablösen des Polymerfilms von der Oberfläche und Zerkleinern des Polymerfilms zu Pigmentpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Mischung folgende Komponenten enthält: a<sub>1</sub>) mindestens ein chirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres oder a<sub>2</sub>) mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres und eine chirale Verbindung und zusätzlich b) ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden und/oder ein Dispergierhilfsmittel.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Verfahren zur Herstellung von Pigmenten

## Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Pigmenten durch Auftragen einer polymerisierbaren Mischung auf eine Oberfläche, Orientierung der in der Mischung enthaltenen Flüssigkristalle, Polymerisation der Mischung, Ablösen des Polymerfilms von der Oberfläche und Zerkleinern des Polymerfilms zu Pigmentpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Mischung folgende Komponenten enthält:

- 15 a<sub>1</sub>) mindestens ein chirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres oder
- a<sub>2</sub>) mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres und eine chirale Verbindung und zusätzlich
- 20 b) ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden und/oder ein Dispergierhilfsmittel.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Pigmente, erhältlich nach diesem Verfahren, Überzugsmittel, die diese Pigmente enthalten, die Verwendung der Pigmente in Lacken und Dispersionsfarben, die Verwendung der die Pigmente enthaltenen Überzugsmittel zur Lackierung von Gebrauchsgegenständen, besonders von Fahrzeugen, sowie Fahrzeuge, welche mit diesen Überzugsmitteln lackiert sind.

30

Pigmente mit cholesterisch-flüssigkristalliner Ordnungsstruktur sind interessante Effektpigmente, da sie einen vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck aufweisen. Der Farbeindruck entsteht durch Interferenzeffekte an einer helikalen Überstruktur, die ein wesentliches Merkmal der cholesterisch-flüssigkristallinen Phase darstellt.

Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten dreidimensional vernetzten Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase sowie gegebenenfalls weiteren Farbstoffen und Pigmenten bestehen, sind aus EP-B1-0 601 483 bekannt. Die Farbbrillanz dieser Pigmente läßt jedoch noch zu wünschen übrig.

45 In der älteren deutschen Patentanmeldung 19 532 419.6 wird ein Verfahren zur oberflächlichen Beschichtung von Substraten beschrieben, wobei das Beschichtungsmittel flüssigkristalline, po-

polymerisierbare Monomere, gegebenenfalls chirale Verbindungen, welche eine cholesterische Ordnungsstruktur hervorrufen sowie zusätzlich ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in das polymere Bindemittel 5 überführt werden können oder ein Dispergierhilfsmittel enthält. Diese polymeren Bindemittel und Dispergierhilfsmittel erleichtern die Orientierung der flüssigkristallinen Verbindungen und ermöglichen eine spontane Orientierung zur cholesterisch-flüssigkristallinen Phase allein durch den Beschichtungsvorgang.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit zu finden, welches zu Pigmenten besonderer Farbbrillanz führt.

15

Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren zur Herstellung von Pigmenten gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht von einer polymerisierbaren 20 Mischung aus. Polymerisierbar heißt hier, daß die in der Mischung enthaltenen Monomeren durch verschiedene Aufbaureaktionen, z.B. Additionspolymerisation als Kettenreaktion, Additionspolymerisation als Stufenreaktion oder Kondensationspolymerisationen in Polymere überführt werden können.

25

Zunächst wird die polymerisierbare Mischung auf eine Oberfläche, vorzugsweise eine Folie oder eine drehbare Walze, aufgetragen. Der Auftrag geschieht vorzugsweise in einer dünnen Schicht mit einer Dicke zwischen 1 und 100 µm. Durch diese Schichtdicke wird 30 die maximale Dicke der Pigmente beim späteren Mahlvorgang festgelegt und außerdem das Zermahlen der Schicht zu plättchenförmigen Pigmenten erleichtert. Diese plättchenförmigen Pigmente können sich in dünnen Lackschichten gleichförmig anordnen, so daß ein gleichmäßiger Farbeindruck entsteht.

35

Flüssigkristalle mit verdrillten, cholesterischen Phasen bilden ihre optischen Eigenschaften erst dann aus, wenn sich die einzelnen Moleküle in einer helixartigen Überstruktur ausrichten. Die Ausbildung dieser Überstruktur tritt teilweise spontan auf, teilweise 40 muß die Orientierung durch Einwirkung äußerer Kräfte hervorgerufen werden.

Nach dem Auftrag werden die flüssigkristallinen Verbindungen daher in der Schicht orientiert. Dies geschieht am einfachsten 45 durch die beim Auftrag wirkenden Scherkräfte. Die Orientierung kann jedoch auch durch andere bekannte Methoden wie Rakeln, Ori-

entierungsschichten oder, bei einigen flüssigkristallinen Systemen, durch elektrische oder magnetische Felder erfolgen.

Nach der Orientierung wird der erzielte flüssigkristalline Ordnungszustand durch Polymerisation fixiert. Besonders günstig sind dabei licht- oder elektronenstrahlinduzierte Polymerisationen, da sie unabhängig von der Temperatur vorgenommen werden können. Die Temperatur ist nämlich ein nicht unwesentlicher Parameter für die Helixganghöhe des Flüssigkristalls und damit für die Farbe des Interferenzeffektes und sollte daher vorteilhaft als Farbgestaltungssparameter nicht durch die Polymerisationsbedingungen eingeschränkt werden.

Nach der Polymerisation wird die gehärtete Flüssigkristallschicht von der Oberfläche abgelöst und durch bekannte Methoden bis zur gewünschten Pigmentpartikelgröße zerkleinert.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die polymerisierbare Mischung neben den flüssigkristallinen monomeren Verbindungen und gegebenenfalls chiralen Dotierstoffen ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können und/oder ein Dispergierhilfsmittel. Diese Mittel erhöhen schon in geringen Mengen die Fließviskosität der Flüssigkristallphase und erleichtern wesentlich die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle. Durch die erleichterte Orientierung werden aufwendige Orientierungsmethoden entbehrlich, die Orientierung tritt meist spontan durch den Beschichtungsvorgang auf. Außerdem wird eine gleichmäßigere Orientierung erreicht, was sich in erhöhter Farbbrillanz der Schichten und der Pigmente äußert.

Als polymere Bindemittel eignen sich z.B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Polyester, Celluloseester, Polyurethane, Silikone sowie polyether- oder polyestermodifizierte Silikone. Besonders bevorzugt werden Celluloseester wie Celluloseacetobutyrat eingesetzt. Schon geringe Mengen solcher Substanzen - meist schon 0,1 bis 1 Gew.-% - bewirken eine beträchtliche Verbesserung der Fließviskosität. Gleichzeitig haben diese Mittel einen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Pigmentpartikel.

Besonders geeignet sind auch solche polymeren Bindemittel, die reaktive vernetzungsfähige Gruppen wie Acryl-, Methacryl-,  $\alpha$ -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten. Auch monomere Mittel eignen sich als Bindemittel, besonders die in der Lackherstellung be-

kannten sogenannten Reaktivverdünner, wie beispielsweise Hexandioldiacrylat oder Bisphenol-A-diacrylat.

Auch Dispergierhilfsmittel haben einen positiven Einfluß auf die Fließviskosität der polymerisierbaren Mischung, auf die Mischbarkeit der einzelnen Mischungskomponenten sowie auf die Orientierung der Flüssigkristalle. Als Dispergierhilfsmittel können alle handelsüblichen Mittel eingesetzt werden.

10 Besonders geeignete Dispergierhilfsmittel sind solche, die auf einer Bernsteinsäureimid-, -ester- oder -anhydridstruktur basieren, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung 19 432 419.6 beschrieben sind.

15 Von diesen Dispergierhilfsmitteln sind Derivate der Polyisobutylbernsteinsäure besonders bevorzugt.

Die polymerisierbare Mischung kann als cholesterisch-flüssigkristalline Komponente entweder

20

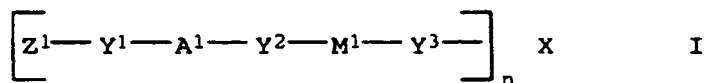
a<sub>1</sub>) mindestens ein chirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres oder

a<sub>2</sub>) mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres und eine chirale Verbindung

25

enthalten. Als Komponente a<sub>1</sub>) enthält die polymerisierbare Mischung bevorzugt Monomere der allgemeinen Formel I

30



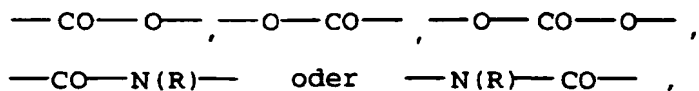
in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

35

Z<sup>1</sup> eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

40



A<sup>1</sup> ein Spacer,

45

M<sup>1</sup> eine mesogene Gruppe,

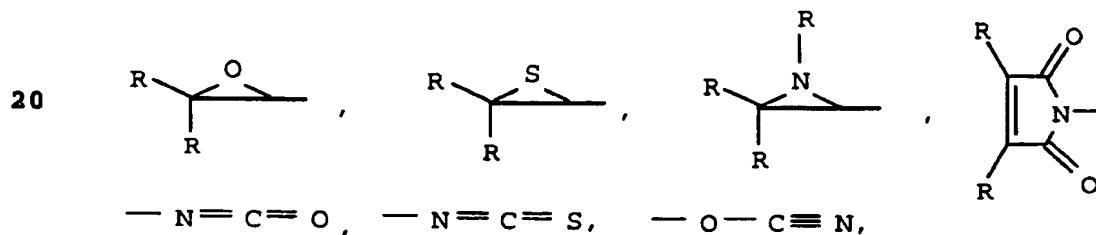
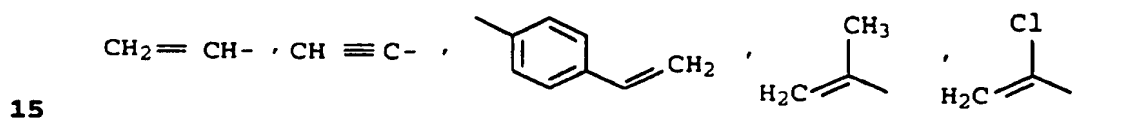
5

X ein n-wertiger chiraler Rest,

R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

5 n 1 bis 6

wobei die Reste Z<sup>1</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, A<sup>1</sup> und M<sup>1</sup>, gleich oder verschieden sein können.

10 Bevorzugte Reste Z<sup>1</sup> sind:

wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, also z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeuten.

30 Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Die anderen genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen.

35 So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Polyamiden kondensiert werden. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit

40 olefinischen Verbindungen wie Styrol. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die 2 oder mehr dieser komplementären Gruppen enthalten, in das polymere Netzwerk

45 eingebaut werden.

Besonders bevorzugte Gruppierungen  $Z^1-Y^1$  sind Acrylat und Methacrylat.

$Y^1-Y^3$  können die oben genannten Bedeutungen haben, wobei unter einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung verstanden werden soll.

Als Spacer  $A^1$  kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und bestehen aus linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder  $NCH_3$  unterbrochen sein, wobei diese Gruppen nicht benachbart sein dürfen. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

15

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

$-(CH_2)_p-$ ,  $-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$ ,

20

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH_2CH_2N-CH_2CH_2- \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -(CH_2CHO)_mCH_2CH- \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -(CH_2)_6CH- \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ -CH_2CH_2CH- \end{array}$ ,

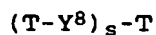
wobei

25

m 1 bis 3 und  
p 1 bis 12 sind.

Die mesogene Gruppe  $M^1$  hat vorzugsweise die Struktur

30



wobei  $Y^8$  ein Brückenglied gemäß einer der Definitionen von  $Y^1$ , s eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste bedeuten.

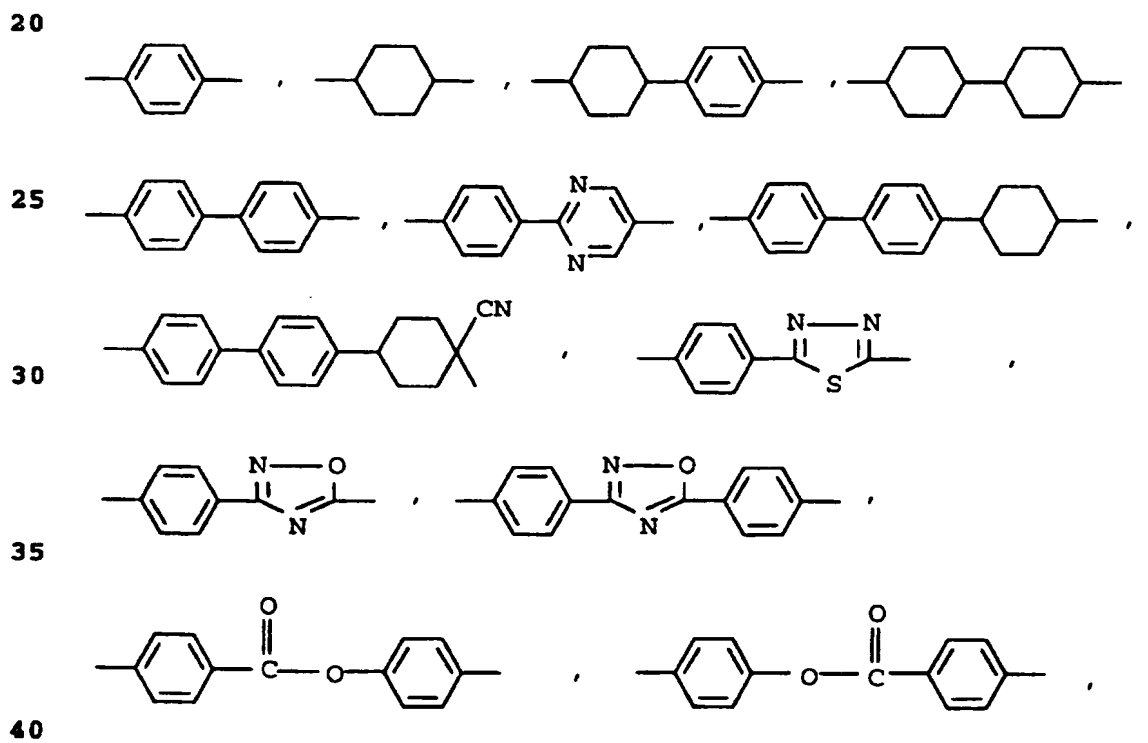
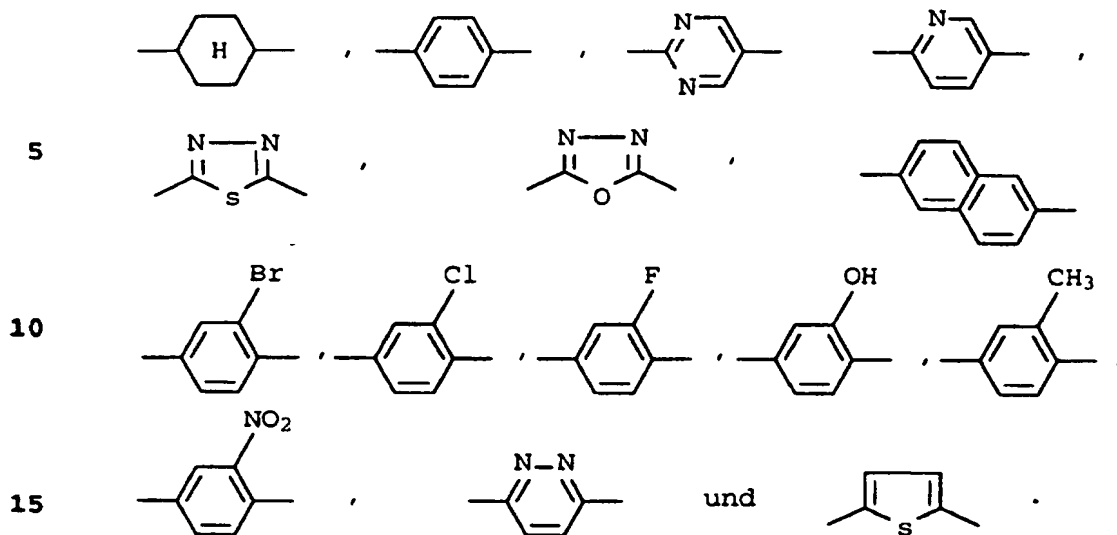
35

Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T

40

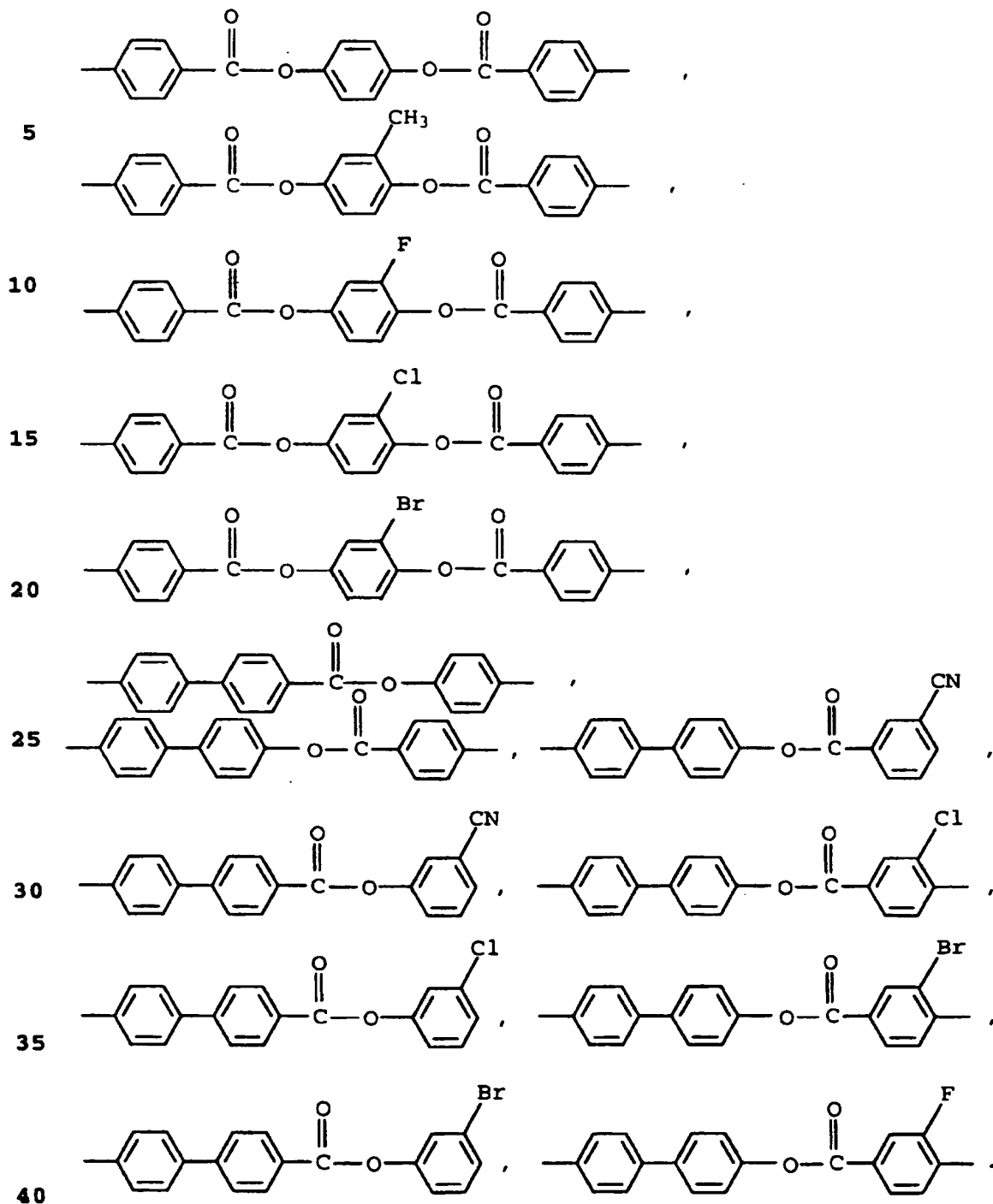
45

7



45

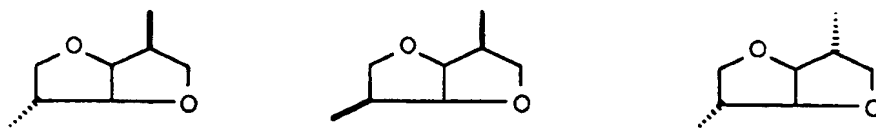
8



Von den chiralen Resten X der Verbindungen der allgemeinen Formel I sind u.a. aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenyl-derivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

5

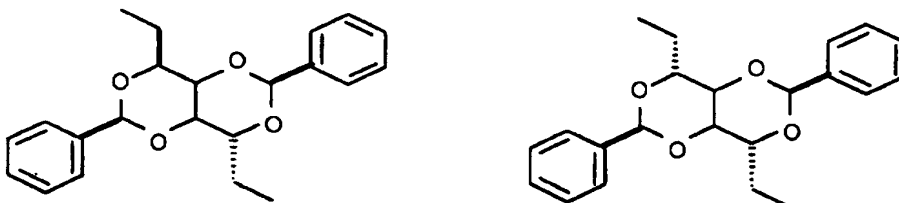


10



15

20



25



30



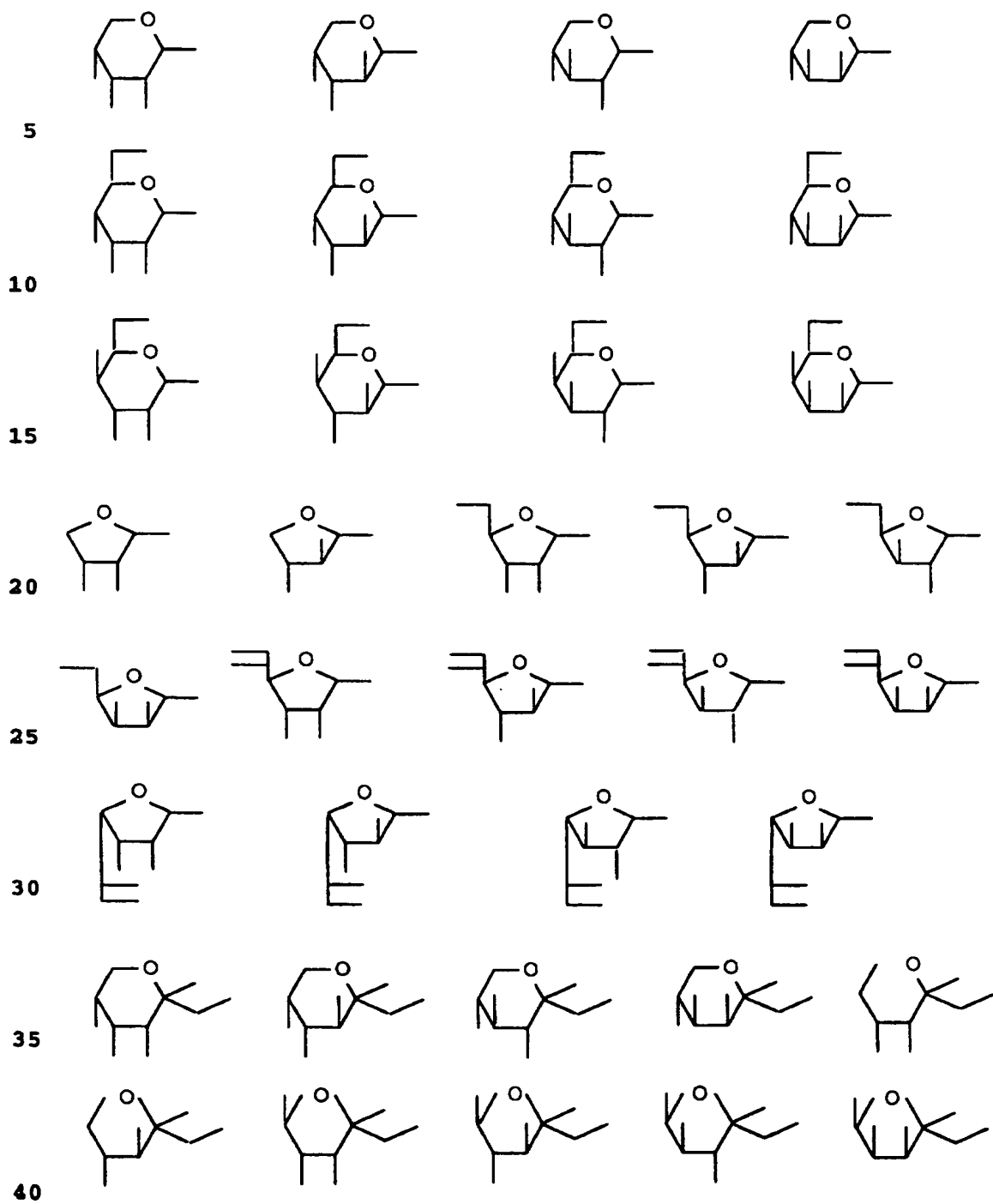
35



40

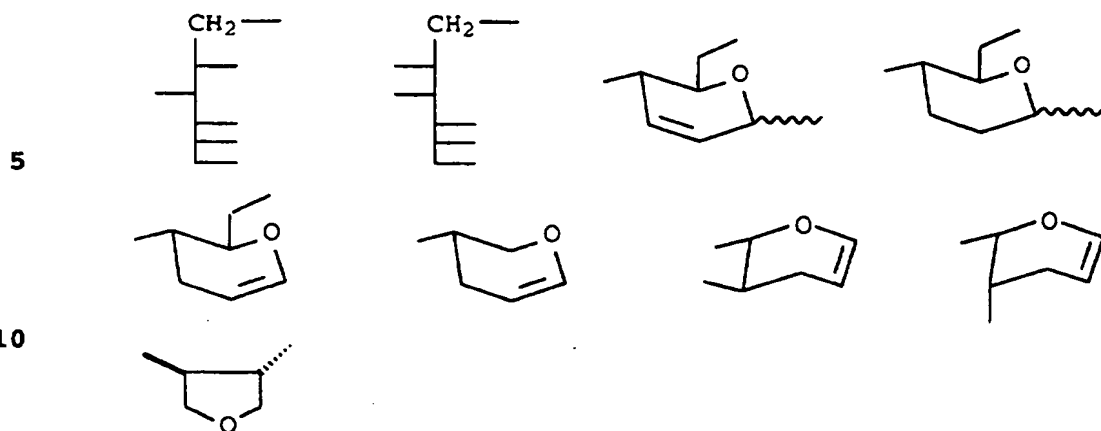
45

10



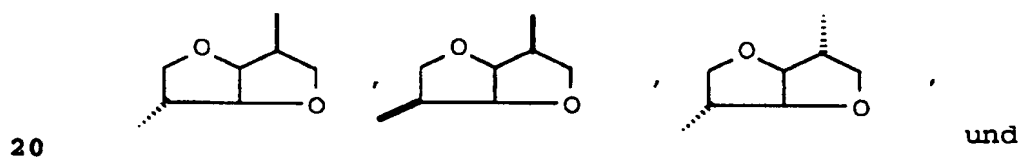
45

11



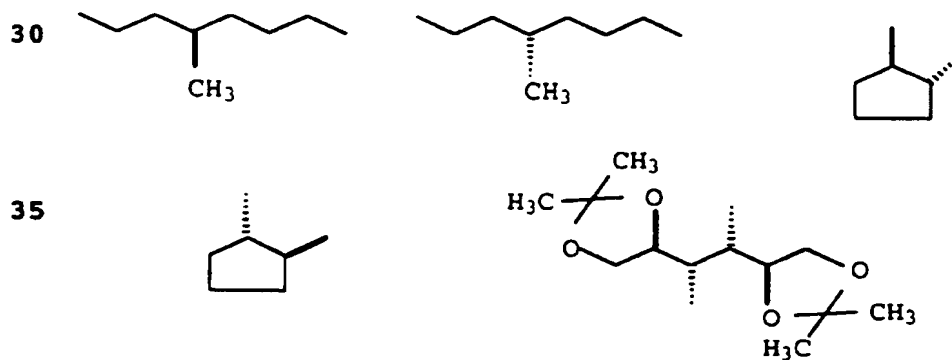
Besonders bevorzugt sind

15



25

Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende Strukturen aufweisen:



40 Weitere Beispiele sind in der deutschen Anmeldung P 43 42 280.2 aufgeführt.

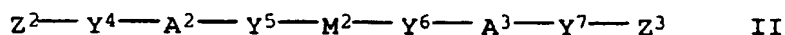
n ist bevorzugt 2.

45

## 12

Als Komponente  $a_2$  enthält die polymerisierbare Mischung im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres der allgemeinen Formel II

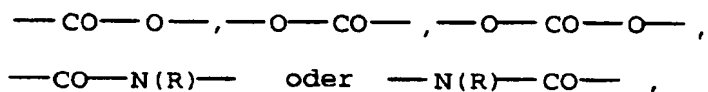
5



10 in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

$Z^2, Z^3$  polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten

15  $Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$  chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,



20

$A^2, A^3$  Spacer und

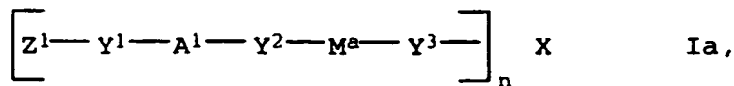
$M^2$  eine mesogene Gruppe.

25 Dabei gelten für die polymerisierbaren Gruppen, die Brückenglieder  $Y^4$  bis  $Y^7$ , die Spacer und die mesogene Gruppe die gleichen Bevorzugungen wie für die entsprechenden Variablen der allgemeinen Formel I.

30 Außerdem enthält die Komponente  $a_2$  eine chirale Verbindung. Die chirale Verbindung bewirkt die Verdrillung der achiralen flüssigkristallinen Phase zu einer cholesterischen Phase. Dabei hängt das Ausmaß der Verdrillung von der Verdrillungsfähigkeit des chiralen Dotierstoffs und von seiner Konzentration ab. Damit  
35 hängt also die Ganghöhe der Helix und wiederum auch die Interferenzfarbe von der Konzentration des chiralen Dotierstoffs ab. Es kann daher für den Dotierstoff kein allgemeingültiger Konzentrationsbereich angegeben werden. Der Dotierstoff wird in der Menge zugegeben, bei der der gewünschte Farbeffekt entsteht.

40

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia



45

## 13

in der  $Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $A^1$ ,  $X$  und  $n$  die obengenannten Bedeutung haben und  $M^a$  ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

- 5 Der Molekülteil  $M^a$  ähnelt dabei den beschriebenen mesogenen Gruppen, da auf diese Weise eine besonders gute Kompatibilität mit der flüssigkristallinen Verbindung erreicht wird.  $M^a$  muß jedoch nicht eigentlich mesogen sein, da die Verbindung Ia lediglich durch ihre chirale Struktur eine entsprechende Verdrillung  
10 der flüssigkristallinen Phase bewirken soll. Bevorzugte Ringsysteme, die in  $M^a$  enthalten sind, sind die oben erwähnten Strukturen T, bevorzugte Strukturen  $M^a$  solche der oben genannten Formel  $(T-Y^8)_S-T$ .
- 15 Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente weisen bezüglich ihrer Farbbrillanz besondere Eigenschaften auf. Als erfindungsgemäß werden daher alle derartigen Pigmente betrachtet, wie sie nach dem beschriebenen Verfahren erhältlich sind.
- 20 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Pigmente ist ihre engere Größenverteilung. Beim Auftragen der polymerisierbaren Mischungen auf eine Oberfläche entstehen sehr gleichmäßige Schichten, was sich später in einer geringeren Streubreite der Dicke der gemahlenen Pigmentpartikel äußert. Diese Pigmente zei-  
25 gen in Lacken eine bessere Orientierung und eine glattere Oberfläche.

Die erfindungsgemäßen Pigmente lassen sich in verschiedene Überzugsmittel einarbeiten. Solche Überzugsmittel enthalten

- 30
- ein oder mehrere erfindungsgemäße Pigmente,
  - ein oder mehrere lackübliche Bindemittel,
  - gegebenenfalls weitere Pigmente oder Farbstoffe
  - gegebenenfalls ein oder mehrere Vernetzer,
- 35 gegebenenfalls lackübliche Additive und/oder Füllstoffe.

Als lackübliche Bindemittel können z.B. Polyester, Alkydharze, Polyurethane, (Meth)acrylcopolymerisate und Harze auf Cellulose-  
40 organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert sein.

Als weitere Pigmente können beliebige organische und/oder anorganische Pigmente, wie sie in Lacken üblicherweise eingesetzt werden, enthalten sein. Beispiele für solche Pigmente sind Titan-  
45 dioxid, Eisenoxid, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Perylenpigmente, Chinacridon- oder Pyrrolopyrrolpigmente.

## 14

Als weitere plättchenförmige Effektpigmente kommen die üblichen Metallpigmente, z.B. aus Aluminium oder Kupfer und die metall-oxidbeschichteten Metallpigmente, andere Effektpigmente, wie z.B. Perlglanz- und Interferenzpigmente, wie z.B. beschichteter Glim-  
5 mer, metalloxidbeschichtetes Aluminium, Nitrotitandioxid und Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid (micaceous iron oxide), Molybdändisulfidpigmente, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente, Bismutoxidchloridplättchen und beschichtete Glasflakes in Betracht. Die mischoxidbeschichteten Aluminium- und  
10 Glimmerpigmente können mit organischen Pigmenten belegt sein.

Auch lackübliche vernetzte oder unvernetzte Polymerimikroteilchen können in dem Überzugsmittel enthalten sein.

15 Als Füllstoffe können alle in der Lackbereitung üblichen Füllstoffe enthalten sein. Bevorzugt sind Siliciumdioxid, Bariumsulfat und Talkum.

Als Farbstoffe kann das Überzugsmittel alle in der Lackbereitung  
20 üblichen Farbstoffe enthalten. Bevorzugt sind Farbstoffe, die einen Farbton eines der Interferenzfarbtöne aufweisen.

Als Vernetzer kann das Überzugsmittel z.B. Formaldehydkondensationsharze, wie Phenol-Formaldehydkondensationsharze und Amin-Formaldehydkondensationsharze oder Polyisocyanate enthalten. Auch die  
25 oben bereits erwähnten Reaktivverdünner können als Vernetzer zugesetzt werden.

Als lackübliche Additive können alle dem Fachmann vertrauten Additive in den Überzugsmitteln enthalten sein wie hochdisperse  
30 Kieselsäure, Schichtsilikate, polymere Harnstoffverbindungen, Celluloseether wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylate und -acrylamide, Polyvinylpyrrolidon und weitere hydrophile und hydrophobe Polymere und Copolymere, Verlaufshilfsmittel, Lichtschutzmittel, Antischaummittel, Netzmittel sowie Haftvermittler.  
35

Weiterhin kommen als lackübliche Additive Polymerisationsinitiatoren und Polymerisationskatalysatoren in Betracht.

40 Die Überzugsmittel können auch ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthalten. Als Lösungsmittel kommen z.B. ein- oder mehrwertige Alkohole wie Propanol, Butanol und Hexanol, Glykolether und -ester wie Diethylen glykoldialkylether, Glykole wie  
45 Ethylen- oder Propylenglykol, Ketone wie Methyl ethylketon oder

## 15

Aceton, Ester wie Ethyl- und Butylacetat sowie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Bevorzugt sind Überzugsmittel, die Wasser als Verdünnungsmittel  
5 enthalten. In diesen wässrigen Überzugsmitteln sind mit Wasser verträgliche Bindemittel und Additive enthalten, wie sie dem Fachmann geläufig sind. So werden für diese Überzugsmittel z.B. wasserlösliche Bindemittel mit anionischen oder kationischen Gruppen verwendet.

10

Bevorzugt sind anionisch stabilisierte Bindemittel auf Polyester-, (Meth)acrylcopolymer- oder, besonders bevorzugt, Polyurethanbasis.

15 Besonders bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Pigmente als Bestandteil von Zweischichtlackierungen des "Basecoat-Clearcoat"-Typs, wie sie sich für Effektlackierungen durchgesetzt haben.

20 "Basecoat/Clearcoat"-Lackierungen werden hergestellt, indem man nach Vorlackierung eines pigmentierten, bevorzugt eines dunkel pigmentierten Basislackes, bevorzugt im Naß-in-naß-Verfahren, d.h. nach einer kurzen Abluftzeit ohne Einbrennschritt, z.B. bei 20-80°C, die Basislackschichten mit einem üblichen Klarlack in  
25 einer Trockenschichtdicke von 30-80 µm überlackiert und anschließend Basislack und Klarlack zusammen bei Temperaturen von 20-140°C trocknet oder vernetzt.

Die Trocknungsbedingungen der Decklacksschicht (Basislack und  
30 Klarlack) richten sich nach dem verwendeten Klarlacksystem. Für die Original(Serien-)Lackierung liegen im allgemeinen die Temperaturen bei über 80°C für Zweikomponenten-Klarlacke, bevorzugt bei über 120°C für Einkomponenten-Klarlacke. Für die mit Zweikomponenten-Klarlacken auf Basis von Polyisocyanaten ausgeführte  
35 Ausbesserungslackierung liegen die Aushärtungstemperaturen bei Raumtemperatur bzw. Temperaturen, die 80°C nicht übersteigen.

Als Klarlacke sind alle üblichen Klarlacke oder transparent pigmentierten oder eingefärbten (tinted clearcoats) Überzugslacke  
40 geeignet.

Besonders geeignet sind konventionelle/lösungsmittelhaltige Ein- oder Zweikomponenten High-Solids-Lacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke.

45

## 16

Die erfindungsgemäßen Pigmente werden bevorzugt in Lacken, Tinten, Druckfarben und Dispersionsfarben verwendet.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich besonders zur  
5 Beschichtung, insbesondere zur Lackierung von Substraten. Als Substrate können u.a. verwendet werden metallische, Papier-, Holz- oder Kunststoffuntergründe. Diese sind häufig vorbeschichtet oder vorbedruckt.

10 Übliche Vorbeschichtungen für metallische Substrate sind Zink-Phosphatierung, Elektrotauchlackierung und gegebenenfalls eine oder mehrere gespritzte Lackschichten, wie z.B. eine Füller (primer-surfacer)-Schicht oder auch unifarbene Basis- oder Decklackschicht.

15

Diese Schichten sind im allgemeinen ausgehärtet. Bevorzugt sind dunkle pigmentierte Schichten. Kunststoffsubstrate können mit einer Kunststoffgrundierung, bevorzugt eine dunkle Kunststoffgrundierung, versehen sein.

20

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel kommen besonders zur Beschichtung bzw. Lackierung von Gebrauchsgegenständen in Betracht. Besonders interessant erschienen die Farbeffekte auf Schmuck, Verpackungsmaterial, Flaschen, Haushaltsgegenständen, sowie be-  
25 sonders auf Fahrzeugen wie Fahrrädern, Motorrädern und ganz besonders auf Automobilen.

Beispiel 1

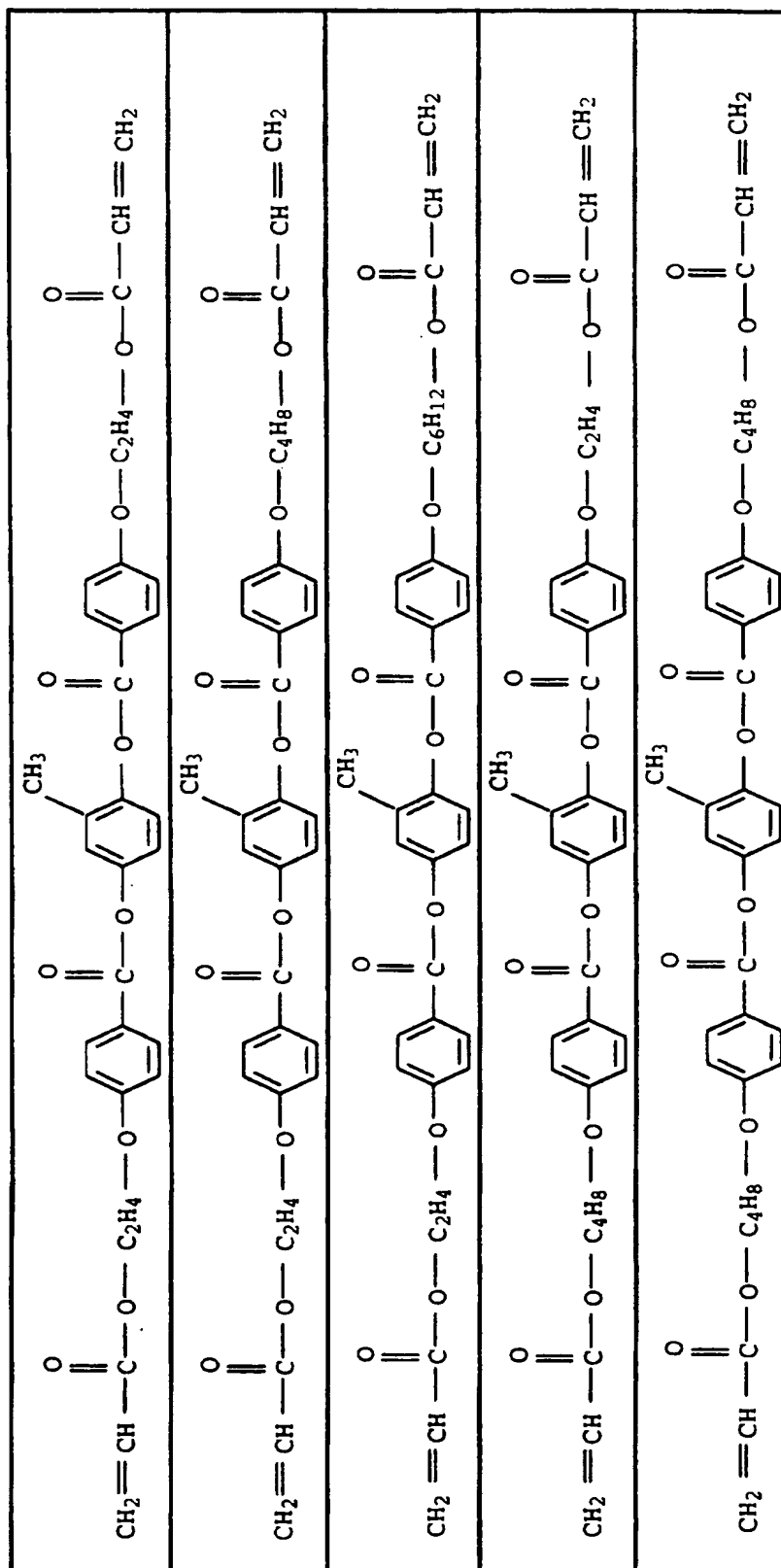
30 Herstellung von cholesterisch flüssigkristallinen Pigmenten, enthaltend Celluloseacetobutyrat

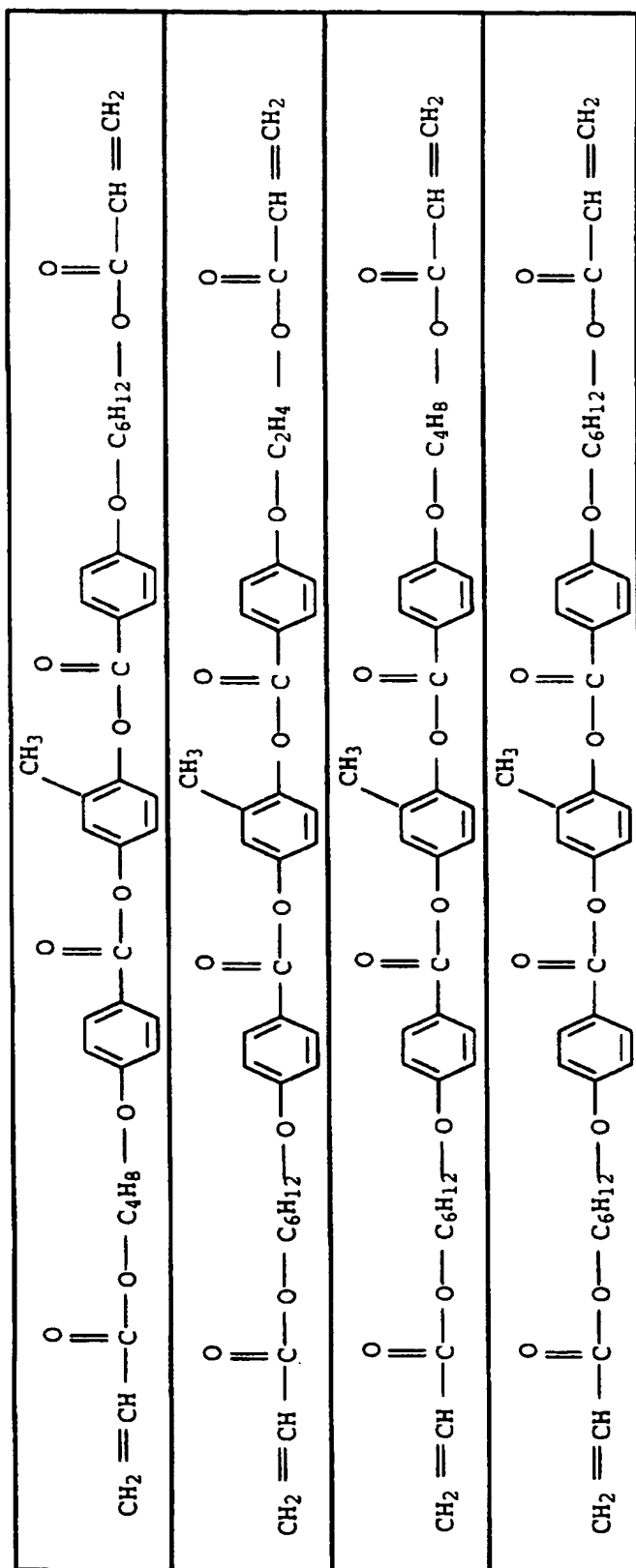
Eine polymerisierbare Mischung wurde hergestellt aus  
- jeweils 7,9 Gew.-% der folgenden flüssigkristallinen Monomeren:

35

40

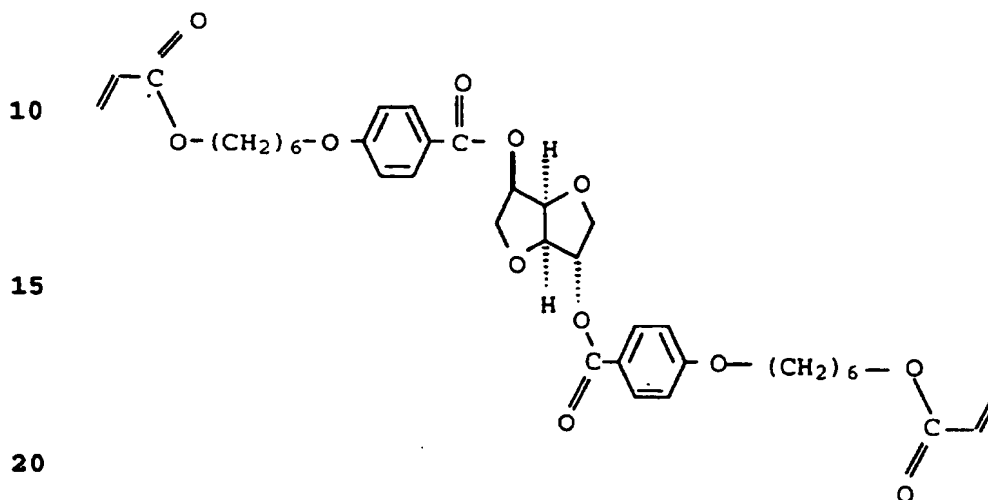
45





(Die Herstellung der Monomeren ist in der älteren deutschen Patentanmeldung 19 532 408.0 beschrieben),

- 5 - 4,5 Gew.-% des folgenden chiralen Dotierstoffs



(Die Herstellung des Dotierstoffs ist in der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 42 280.2 beschrieben),

- 25
- 1,9 Gew.-% eines handelsüblichen Polymerisationsinitiators (Lucirin® TPO, Hersteller BASF, Ludwigshafen),
  - 0,6 Gew.-% Celluloseacetobutyrat und
  - 30 - 19,9 Gew.-% Tetrahydrofuran.

(Die Gew.-%-Angaben beziehen sich auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Mischung).

- 35
- Die Mischung wurde mittels einer Spiralrakel (Schichtdicke 4 µm) auf einen Glasträger aufgerakelt. Nach Verdunstung des Lösungsmittels wurde durch UV-Licht (Wellenlänge 360 nm, 160 W/cm) polymerisiert. Die gehärtete Schicht wurde mechanisch vom Träger
- 40 abgelöst und die Schicht in einer Analysenmühle (Typ A10, Firma IKA) zermahlen und durch einen Siebsatz getrennt. Die erhaltenen Pigmentpartikel wiesen einen maximalen Durchmesser von ca. 80 µm und eine Dicke von 4 bis 6 µm auf.

## Beispiel 2

Vergleichsbeispiel: Herstellung von cholestrisch flüssig-kristallinen Pigmenten ohne Celluloseacetobutyrat.

5

Analog zu Beispiel 1 wurden Pigmente ohne Celluloseacetobutyrat hergestellt. Die erhaltenen Pigmentpartikel weisen einen maximalen Durchmesser von 80 µm und eine breitere Streuung der Dicke von ca. 4 bis 50 µm auf.

10

## Beispiel 3

Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel

15 10 Gew.-% der in Beispiel 1 beschriebenen Pigmente wurden mit 90 Gew.-% eines handelsüblichen unpigmentierten Basislacks auf der Basis gesättigter Polyester, Cellulosederivat und Aminoharze zu einer homogenen Mischung formuliert.

20 Die so erhaltene Mischung wurde mit einem Gemisch aus 50 Vol.-% Butylacetat und 50 Vol.-% Xylol auf eine Spritzviskosität von 18 Sekunden DIN4 eingestellt. Der Festkörpergehalt des Basislackes betrug 20 Gew.-%.

25 Der Lack zeigte eine brillante Farbe mit einer Reflexionswellenlänge von 530 nm und stark ausgeprägtem Farbflopp. Die Oberfläche war homogen.

## Beispiel 4

30

Vergleichsbeispiel: Überzugsmittel mit Pigmenten gemäß Beispiel 2.

Analog zu Beispiel 3 wurde eine Lackschicht mit den Pigmenten des

35 Vergleichsbeispiels 2 hergestellt. Der Farbeindruck der Schicht war weniger brillant, die Oberfläche der Schicht etwas rau.

## Beispiel 5

40 Herstellung einer Mehrschichtlackierung des Basecoat-Clearcoat-Typs

a) Verwendete Klarlacke

45 Als Serienklarlack wurde der handelsübliche Einbrennüberzugslack (FF92-0130, BASF L+F AG) auf Basis Acrylharz, Aminoharz verwendet.

## 21

Als Ausbesserungsklarlack wurde ein handelsüblicher Zweikomponenten-High-Solids-Glassodur-Klarlack (923-54) mit Zweikomponenten-High-Solids-Glassodur-Härter (929-71) und Verdünner (352-91) der Fa. BASF L+F AG verwendet.

5

## b) Herstellung der Zweischichtlackierung

Das gemäß Beispiel 3 hergestellte Überzugsmittel wurde auf eine in üblicher Weise mit Zink-Phosphatierung, Elektrotacklack und Spritzgrund vorbehandeltes Blech mit Hilfe einer Druckluft zerstäubenden Spritzpistole so aufgetragen, daß eine Gesamttrockenfilmstärke von 15 bis 30 µm erreicht wurde. Die Applikation erfolgte bei 23°C Umgebungstemperatur und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit.

15

Nach der Applikation des Basislackes wurde dieser 30 Minuten bei Umgebungstemperatur abgelüftet.

20

Danach wurde mit den oben beschriebenen Klarlacken überschichtet. Im Falle des Einkomponenten-Serienklarlackes wurde 30 Minuten bei 130°C, beim Zweikomponenten-Reparatur Klarlack wurde 20 Minuten bei 80°C eingebrannt.

25

30

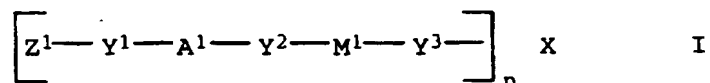
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pigmenten durch Auftragen einer polymerisierbaren Mischung auf eine Oberfläche, Orientierung der in der Mischung enthaltenen Flüssigkristalle, Polymerisation der Mischung, Ablösen des Polymerfilms von der Oberfläche und Zerkleinern des Polymerfilms zu Pigmentpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Mischung folgende Komponenten enthält:
  - a<sub>1</sub>) mindestens ein chirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres oder
  - a<sub>2</sub>) mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres und eine chirale Verbindung und zusätzlich
  - b) ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können und/oder ein Dispergierhilfsmittel.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) ein polymeres Bindemittel einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymeres Bindemittel Celluloseacetobutyrat einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) ein Dispergierhilfsmittel einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergierhilfsmittel ein Derivat der Polyisobutylen-Bernsteinsäure einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a<sub>1</sub>) mindestens ein chirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres der allgemeinen Formel I



- einsetzt, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

## 23

- $Z^1$  eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,
- $Y^1, Y^2, Y^3$  chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,  
 5  $\text{—CO—O—}, \text{—O—CO—}, \text{—O—CO—O—},$   
 $\text{—CO—N(R)—}$  oder  $\text{—N(R)—CO—},$
- 10  $A^1$  ein Spacer,
- $M^1$  eine mesogene Gruppe,
- $X$  ein n-wertiger chiraler Rest,
- 15  $R$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,
- $n$  1 bis 6
- 20 wobei die Reste  $Z^1, Y^1, Y^2, Y^3, A^1$  und  $M^1$ , gleich oder verschieden sein können.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente  $a_2$  mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres der allgemeinen Formel II
- 25

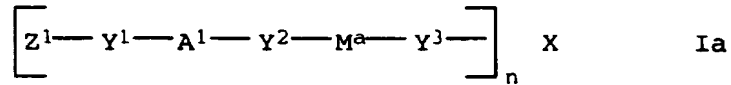


- 30 enthält, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:
- $Z^2, Z^3$  polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten
- 35  $Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$  chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,  
 $\text{—CO—O—}, \text{—O—CO—}, \text{—O—CO—O—},$   
 $\text{—CO—N(R)—}$  oder  $\text{—N(R)—CO—}.$
- 40  $A^2, A^3$  Spacer und
- $M^2$  eine mesogene Gruppe.
- 45

## 24

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a<sub>2</sub> eine chirale Verbindung der allgemeinen Formel Ia

5



10

enthält, in der Z<sup>1</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, A<sup>1</sup>, X und n die oben angegebene Bedeutung haben und M<sup>a</sup> ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

9. Pigmente, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

15

10. Überzugsmittel, enthaltend

20

- ein oder mehrere Pigmente gemäß Anspruch 9
- ein oder mehrere lackübliche Bindemittel
- gegebenenfalls weitere Pigmente oder Farbstoffe
- gegebenenfalls ein oder mehrere Vernetzer
- gegebenenfalls lackübliche Additive und/oder Füllstoffe.

25

11. Überzugsmittel nach Anspruch 10, enthaltend als lackübliche Bindemittel solche auf Polyester-, Alkydharz-, Polyurethan-, (Meth)acrylcopolymerisat- und/oder Celluloseesterbasis.

30

12. Überzugsmittel nach Anspruch 10, enthaltend als lackübliche Bindemittel wasserverdünnbare, anionisch stabilisierte Harze.

13. Verwendung von Pigmenten gemäß Anspruch 9 in Lacken, Tinten und Druckfarben.

35

14. Verwendung von Pigmenten gemäß Anspruch 9 in Dispersionsfarben.

40

15. Verwendung der Überzugsmittel gemäß den Ansprüchen 10 bis 12 zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen.

16. Verwendung der Überzugsmittel gemäß den Ansprüchen 10 bis 12 zur Lackierung von Fahrzeugen.

45

17. Fahrzeuge, lackiert mit einem Überzugsmittel gemäß den Ansprüchen 10 bis 12.

**PCT/EP 97/00278**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: males Aktenzeichen

PCT/EP 97/00278

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y,P	EP 0 727 472 A (DAIMLER BENZ AG) 21.August 1996 siehe Zusammenfassung ---	1-17
Y	WO 95 29962 A (HERBERTS & CO GMBH ;DOEBERT JUERGEN (DE); OPPERMAN MANFRED (DE);) 9.November 1995 siehe Zusammenfassung ---	1-17
A	DE 44 18 076 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 30.November 1995 siehe Spalte 3, Zeile 35 - Spalte 4, Zeile 34 ---	1-17
A	WO 95 32247 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE); GAILBERGER MICHAEL (DE);) 30.November 1995 siehe Zusammenfassung siehe Seite 6, Zeile 1, Absatz 1 -----	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00278

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0724005 A	31-07-96	DE 19502413 A JP 8245901 A	01-08-96 24-09-96
DE 4240743 A	09-06-94	AT 128481 T CA 2110099 A,C DE 59300677 D EP 0601483 A ES 2077462 T JP 2519018 B JP 6220350 A US 5362315 A	15-10-95 04-06-94 02-11-95 15-06-94 16-11-95 31-07-96 09-08-94 08-11-94
WO 9602597 A	01-02-96	DE 4441651 A DE 19532419 A	25-04-96 06-03-97
EP 0727472 A	21-08-96	DE 19505161 A JP 8245909 A	22-08-96 24-09-96
WO 9529962 A	09-11-95	AU 3644195 A CA 2186954 A EP 0758363 A	29-11-95 09-11-95 19-02-97
DE 4418076 A	30-11-95	CA 2190879 A WO 9532248 A EP 0760837 A	30-11-95 30-11-95 12-03-97
WO 9532247 A	30-11-95	DE 4418075 A CA 2191251 A EP 0760836 A	30-11-95 30-11-95 12-03-97

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/EP 97/00278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C09B67/42 C09B67/02 C09K19/00 C09K19/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 724 005 A (DAIMLER BENZ AG) 31 July 1996 see page 1, line 20 - page 2, line 26; examples ---	1-17
Y	DE 42 40 743 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 9 June 1994 see the whole document & EP 0 601 483 A cited in the application ---	1-17
Y,P	WO 96 02597 A (BASF AG ;BECK ERICH (DE); MEYER FRANK (DE); POTH ULRICH (DE); SIEM) 1 February 1996 see abstract & DE 195 32 419 A cited in the application ---	1-17
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1997

Date of mailing of the international search report

0 6. 06. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/00278

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	EP 0 727 472 A (DAIMLER BENZ AG) 21 August 1996 see abstract ---	1-17
Y	WO 95 29962 A (HERBERTS & CO GMBH ;DOEBERT JUERGEN (DE); OPPERMAN MANFRED (DE);) 9 November 1995 see abstract ---	1-17
A	DE 44 18 076 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 30 November 1995 see column 3, line 35 - column 4, line 34 ---	1-17
A	WO 95 32247 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE); GAILBERGER MICHAEL (DE);) 30 November 1995 see abstract see page 6, line 1, paragraph 1 -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/00278

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0724005 A	31-07-96	DE 19502413 A JP 8245901 A	01-08-96 24-09-96
DE 4240743 A	09-06-94	AT 128481 T CA 2110099 A,C DE 59300677 D EP 0601483 A ES 2077462 T JP 2519018 B JP 6220350 A US 5362315 A	15-10-95 04-06-94 02-11-95 15-06-94 16-11-95 31-07-96 09-08-94 08-11-94
WO 9602597 A	01-02-96	DE 4441651 A DE 19532419 A	25-04-96 06-03-97
EP 0727472 A	21-08-96	DE 19505161 A JP 8245909 A	22-08-96 24-09-96
WO 9529962 A	09-11-95	AU 3644195 A CA 2186954 A EP 0758363 A	29-11-95 09-11-95 19-02-97
DE 4418076 A	30-11-95	CA 2190879 A WO 9532248 A EP 0760837 A	30-11-95 30-11-95 12-03-97
WO 9532247 A	30-11-95	DE 4418075 A CA 2191251 A EP 0760836 A	30-11-95 30-11-95 12-03-97

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**